

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 2 7 9 5 4  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 2 7 9 5 4 ]

出 願 人  
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

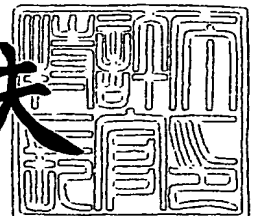
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4228

【提出日】 平成15年 5月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3 浩然寮

    【氏名】 橋本 友道

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市灘区高德町 1 - 2 - 1 3 - 2 0 2

    【氏名】 高木 彰

【発明者】

    【住所又は居所】 神戸市須磨区中島町 2 - 5 - 1 9 - 3 0 2

    【氏名】 三枝 一範

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラフト共重合体及びそれを含有する難燃性に優れた樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に分子内に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (B) 100～50重量%、および、その他の共重合可能な単量体 (C) 0～50重量%からなるビニル系単量体 (D) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (E) 5～70重量部 ((A)、(D)、(E) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であって、(D) および/または (E) の重合時に、水に対する溶解性が0.5～10g/100g (20℃) かつ水素引抜き性が10～30%であるラジカル開始剤 (F) を使用するポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項2】 ビニル系単量体 (E) が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、および、カルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である請求項1記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項3】 請求項1または2記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤。

【請求項4】 熱可塑性樹脂100重量部に対して請求項3記載の難燃剤0.1～20重量部を配合してなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびそれを含有する難燃性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより

、電気・電子部品、OA機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、電気・電子部品、OA機器などの分野を中心に、高い難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。たとえば、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれている。しかし、有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の多くは毒性の面で問題があり、特に有機ハロゲン系化合物は、燃焼時に腐食性ガスを発生するという問題があった。このようなことから、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

#### 【0003】

非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物（シリコンともいう）の利用が提案されている。従来、ポリオルガノシロキサン系化合物を利用して難燃性樹脂組成物を得る方法としては、モノオルガノポリシロキサンからなるシリコン樹脂を非シリコンポリマーに混練することで難燃性樹脂を得る方法（特許文献1）、ポリオルガノシロキサン100重量部とシリカ充填剤10～150重量部とを混合することによって調製したシリコン樹脂を熱可塑性樹脂に分散させることで難燃性樹脂組成物をうる方法（特許文献2）、重量平均分子量が1万以上27万以下の溶剤に可溶なシリコン樹脂を芳香環を含有する非シリコン樹脂に添加することで難燃性樹脂組成物がえられること（特許文献3）、等が知られている。しかしながら、シリコン樹脂は、難燃性の付与の効果が認められるが不十分で、それを補うため量を増やすと樹脂組成物の耐衝撃性を悪化させ、難燃性と耐衝撃性の双方に優れた難燃性樹脂組成物をうることが困難という課題がある。

#### 【0004】

ポリオルガノシロキサン系化合物を利用して耐衝撃性をもつ難燃性樹脂組成物を得る方法としては、ポリオルガノシロキサングムとポリアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること（特許文献4）、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複

合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること（特許文献5）、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること（特許文献6）、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体とポリテトラフルオロエチレンをそれぞれ特定量用いて熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られること（特許文献7）等が知られている。しかしながらいずれの難燃性樹脂組成物も、耐衝撃性は満足できるレベルであるが、市場で高まる薄肉分野の成型体では十分なレベルの難燃性が得られておらず、大幅な難燃性の向上が期待されている。

**【0005】****【特許文献1】**

特開昭54-36365号公報

**【0006】****【特許文献2】**

特開平8-113712号公報

**【0007】****【特許文献3】**

特開平10-139964号公報

**【0008】****【特許文献4】**

特開2000-17029号公報

**【0009】****【特許文献5】**

特開2000-226420号公報

**【0010】****【特許文献6】**

特開2000-264935号公報

## 【0011】

## 【特許文献7】

特開 2002-348453号公報

## 【0012】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できる難燃性・耐衝撃性改良効果に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供および該グラフト共重合体を用いて難燃性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物を提供することである。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、ラテックス状態のポリオルガノシロキサンに多官能性単量体やビニル単量体をグラフト重合する際に、特定のラジカル開始剤を使用したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を配合した熱可塑性樹脂組成物が優れた難燃性と耐衝撃性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0014】

すなわち、本発明は、ラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に分子内に、重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (B) 100～50重量%、および、その他の共重合可能な単量体 (C) 0～50重量%からなるビニル系単量体 (D) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (E) 5～70重量部 ((A)、(D)、(E) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であって、(D) および/または (E) の重合時に、水に対する溶解性が0.5～10g/100g (20℃) かつ水素引抜き性が10～30%であるラジカル開始剤 (F) を使用するポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項1) に関し、

ビニル系単量体 (E) が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体、および、カルボキシル基含有ビニル系単量

体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体である上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（請求項 2）、  
上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤（請求項 3）、  
熱可塑性樹脂 100 重量部に対して上記記載の難燃剤 0.1～20 重量部を配合してなる樹脂組成物（請求項 4）、  
に関するものである。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、ラテックス状態のポリオルガノシロキサン（A）30～95 重量部の存在下に分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上含む多官能性単量体（B）100～50 重量%およびその他の共重合可能な単量体（C）0～50 重量%からなるビニル系単量体（D）0～10 重量部を重合し、さらにビニル系単量体（E）5～70 重量部（（A）、（D）、（E）合わせて 100 重量部）を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であって、（D）および／または（E）の重合時に、水に対する溶解性が 0.5～10 g/100 g（20℃）かつ水索引抜き性が 10～30%であるラジカル開始剤（F）を使用するものであり、これを配合した熱可塑性樹脂組成物は優れた難燃性と耐衝撃性を示す。

#### 【0016】

本発明に用いるポリオルガノシロキサンは通常の乳化重合でも得られるが、ラテックス状態での粒子径分布が狭くでき難燃性が良好になる利点などからもシード重合を利用した方が好ましい。シード重合に用いるシードポリマーはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエンゴム、ブタジエンスチレンやブタジエン-アクリロニトリルゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体やスチレン-アクリロニトリル共重合体等の重合体でも問題ない。またシードポリマーの重合には、連鎖移動剤を添加しても良い。

#### 【0017】

本発明に用いるポリオルガノシロキサンの重合ではグラフト交叉剤、必要によ

って架橋剤を使用することができる。

#### 【0018】

使用されるオルガノシロキサンは、一般式  $R_mSiO_{(4-m)/2}$  (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。

#### 【0019】

オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

#### 【0020】

本発明に用いることが出来るグラフト交叉剤は、例えばp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。このグラフト交叉剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して0.1～10重量%が好ましく、更に好ましくは0.5～7重量%、特に好ましくは1～5重量%である。グラフト交叉剤の使用量が10重量%を超えると最終成形体の難燃性や耐衝撃性が低下し、グラフト交叉剤の使用量が0.1重量%未満だと最終成形体の成形性が低下する恐れがある。



## 【0021】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (A) の合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1, 3ビス〔2- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1, 4-ビス〔2- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔1- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1, 4-ビス〔1- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1-〔1- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕-3-〔2- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1-〔1- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕-4-〔2- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。この架橋剤の添加量は、ポリオルガノシロキサン (A) に対して10重量%以下が好ましく、更に好ましくは3.0重量%以下を使用する。10重量%を超えると、ポリオルガノシロキサン (A) の柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性が低下する恐れがある。

## 【0022】

ラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) の平均粒子径は0.008～0.6  $\mu\text{m}$  が好ましいが、0.01～0.3  $\mu\text{m}$  にするとさらに好ましい。平均粒子径が0.008  $\mu\text{m}$  未満のものを安定的に得ることは難しい場合が多く、0.6  $\mu\text{m}$  を越えると最終成形体の難燃性や耐衝撃性が悪くなる恐れがある。

## 【0023】

本発明に用いるビニル系単量体 (D) は、難燃化効果および耐衝撃性改良効果を向上させるために使用するものであり、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (B) は100～50重量%、好ましくは100～80重量%、およびその他の共重合可能な単量体 (C) は0～50重量%、好ましくは0～20重量%からなる。多官能性単量体 (B) の量が少なすぎる場合、共重合可能な単量体 (C) の量が多すぎる場合、いずれも、最終的にえられるグラフト共重合体の耐衝撃性改良効果が低くなる傾向にある。

## 【0024】

多官能性単量体 (B) の具体例としては、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

## 【0025】

共重合可能な単量体 (C) の具体例としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

## 【0026】

本発明に用いるビニル系単量体 (E) は、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂にグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては前記ビニル系単量体 (D) 中のその他の共重合可能な単量体 (C) と同じものが挙げられる。具体例としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体、イタコン酸、(メタ) アクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有ビニル系単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

## 【0027】

本発明ではラジカル開始剤 (F) の水に対する溶解性が 0.5~10 g/100 g (20℃)、好ましくは、0.5~5 g/100 g (20℃)、かつ水素引抜き性が 10~30%、好ましくは 15~25% であるものを使用する。具体的には、*t*-ヘキシルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド等が例示できる。

## 【0028】

ラジカル開始剤 (F) の 20℃ における水に対する溶解性が 0.5 g/100 g より低くなると、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体のグラフト効率 (= (グラフトポリマー重量) / (グラフトモノマー重量)) は高くなるが、ポリオルガノシロキサン粒子内部でグラフト重合が起こり、粒子表面でグラフト重合する割合が相対的に低くなると推定され、最終成形体の難燃性が低下する。20℃ における水に対する溶解性が 10 g/100 g を越えると、水相でのグラフトモノマーの重合が起こるためグラフト効率が低下し、最終成形体の難燃性が低下する。ラジカル開始剤 (F) の水素引抜き性は、MSDトラップング法 (Makrol. Chem., 155, 239 (1972)) により測定される。水素引抜き性が 10% より低いとグラフト重合の転化率は上がりにくく、最終成形体の難燃性も低下する。水素引抜き性が 30% を越えるとグラフト重合途中で重合速度が低下して、最終成形体の難燃性も低下する。

## 【0029】

この重合を硫酸第一鉄-ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダーエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩、硫酸第一鉄-グルコース-ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄-ピロリン酸ナトリウム-リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと低い重合温度でも重合が完了する。ラジカル開始剤 (F) の具体例としては、*t*-ヘキシルヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシドなどが挙げられる。ラジカル開始剤 (F) の使用量は、用いられるビニル系単量体 (D) あるいはビニル系単量体 (E) 1 mol に対して、通常、 $8 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$  が好ましく、さらに好ましくは  $3 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、特に好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$  である。前記ラジカル開始剤の使用量が  $8 \times 10^{-8} \text{ mol}$  未満の場合には反応速度が低く、生産効率のわるくなる傾向があり、 $4 \times 10^{-3} \text{ mol}$  をこえると反応中の発熱が大きくなり、生産が難しくなる傾向がある。

## 【0030】

乳化重合によって得られたグラフト共重合体ラテックスからポリマーを分離する方法としては、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫

酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法などがあげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

#### 【0031】

このようにして得られるグラフト共重合体は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、難燃性・耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を与える。

#### 【0032】

前記熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネートを50wt%以上含んだポリカーボネート系樹脂が良好な難燃性が得られるという点で好ましい。ポリカーボネート系樹脂の好ましい具体例としては、ポリカーボネート、ポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート混合樹脂およびポリカーボネート／ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート／ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルースチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／ブタジエンスチレン共重合体（HIPS樹脂）混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルブタジエンゴムースチレン共重合体（ABS樹脂）混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリルブタジエンゴム- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／スチレンブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート／アクリロニトリル-アクリルゴムースチレン共重合体（AAS樹脂）混合樹脂などを用いることができる。

#### 【0033】

熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の添加量としては、難燃性の点から熱可塑性樹脂100重量部に対して、該グラフト共重合体0.1～20重量部を配合することが好ましい。0.1重量部より少ないと最終成形体の難燃性が向上しない場合がある。また、20重量部を越えると成形体の成形性（特に流動性）が大きく低下する恐れがある。

#### 【0034】

ラテックスから凝固・熱処理・脱水・乾燥されたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミ

キサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行うことができる。

#### 【0035】

このとき、通常使用される配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。

#### 【0036】

難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

#### 【0037】

本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機などの難燃性が必要となる用途があげられる。

#### 【0038】

得られた成形品は耐衝撃性と難燃性に優れたものとなる。

#### 【0039】

##### 【実施例】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

##### [重合転化率]

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量} (\%)$  で算出した。

##### [体積平均粒子径]

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント (LEED & NORTHROP INSTRUMENTS

) 社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径( $\mu\text{m}$ )を測定した。

[耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、ノッチつき1/8インチバーを用いて0℃でのアイゾット試験により評価した。

[難燃性]

UL94 V試験により評価した。

(製造例1)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、純水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(SDBS)8重量部(固形分)を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行う。その後、ブチルアクリレート(BA)10重量部、t-ドデシルメルカプタン(tDM)3重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド0.01重量部を加える。30分のち硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )0.002重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.005重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ0.2重量部を加えてさらに1時間重合させた。その後、ブチルアクリレート(BA)90重量部、t-ドデシルメルカプタン(tDM)27重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド0.1重量部の混合液を3時間かけて連続追加する。2時間の後重合を行いシードポリマーラテックス(SE-1)を得た。得られたシードポリマーラテックスの重合率は92重量%であり、体積平均粒子径は0.04 $\mu\text{m}$ であった。

(製造例2)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、製造例1のシードポリマー(SE-1)を2重量部(固形分)仕込んだ。その後、純水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(SDBS)0.5重量部(固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)98重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン(MPrDMS)5重量部の成分からなる混合物をホモミキサーで7000rpmで5分間攪拌してエマルションを調製して一括で添加した。

## 【0040】

つぎに10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1重量部(固形分)を添加し、攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温した。80℃で15時間攪拌を続けた後25℃に冷却して30時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサンラテックス(SR-1)を得た。得られたポリオルガノシロキサンラテックスの重合率は85重合%であり、体積平均粒子径は0.28 $\mu$ mであった。

(実施例1~2、比較例1~4)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、製造例2で得たポリオルガノシロキサン粒子80重量部(固形分)を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で40℃まで昇温した。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.39重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.004重量部、硫酸第一鉄0.001重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル(ALMA)3重量部と表1に示したRY-1~6を表2に示す重量部(2.11 $\times 10^{-4}$ mol)混合したのち一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。そののち、メタクリル酸メチル(MMA)30重量部と表1に示したRY-1~6を表2に示す重量部(4.21 $\times 10^{-4}$ mol)混合したのち1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後3時間攪拌を続けてグラフト共重合体ラテックスを得た。得られたグラフト共重合体ラテックスの重合率と体積平均粒子径を表2に示す。

## 【0041】

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、2.5%塩化カルシウム水溶液4重量部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体(SG-1~6)を得た。

(実施例3~4、比較例5~8)

ポリカーボネート樹脂(帝人化成株式会社製、商品名:パンライトL1225WX)および滴下防止剤はポリテトラフルオロエチレン(ダイキン工業株式会社

製、商品名：ポリフロンFA-500) および実施例1～2、比較例1～4で得たポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体(SG-1～6)を用いて表3に示す組成で配合した。

# 【0042】

得られた配合物を2軸押出機(株式会社日本製鋼所製 TEX44SS)で270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度280℃に設定した株式会社ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機で1/20インチの難燃性評価用試験片および1/8インチの耐衝撃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。成型体の耐衝撃性と難燃性の結果を表3に示す。

(比較例9)

ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体を無添加にする以外は実施例1～2と同様に配合・成型・評価を行いその結果を表3に示した。

# 【0043】

【表1】

	開始剤No.	20℃の 水に対する 水溶性 (g/100g水)	水素 引き抜き性 MSDトラップ ゲ法 (%)	分子量
t-ヘキシルハイドロパーオキシド	RY-1	2	20	118
p-メンタンハイドロパーオキシド	RY-2	1.6	23	172
t-ブチルハイドロパーオキシド	RY-3	15.7	19	90
t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカルボネート	RY-4	0.01	19	204
クメンハイドロパーオキシド	RY-5	1.6	48	152
t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート	RY-6	0.02	47	176

# 【0044】



【表 2】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリオルガノ シロキサン粒子(A) (部)	SR-1	80	80	80	80	80	80
ビニル系 単量体(D) (部)	ALMA RY $2.11 \times 10^{-4}$ mol	3 RY-1 0.025	3 RY-2 0.037	3 RY-3 0.019	3 RY-4 0.043	3 RY-5 0.032	3 RY-6 0.037
ビニル系 単量体(E) (部)	MMA RY $4.21 \times 10^{-4}$ mol	20 RY-1 0.05	20 RY-2 0.072	20 RY-3 0.038	20 RY-4 0.086	20 RY-5 0.064	20 RY-6 0.074
重合率(%)	(D)反応後 (E)反応後	99 99	99 99	99 99	99 99	99 99	99 99
粒子径( $\mu$ m)		0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
ガラス共重合体No.		SG-1	SG-2	SG-3	SG-4	SG-5	SG-6

【0045】

【表 3】

		実施例3	実施例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
熱可塑性樹脂(部)	PC	100	100	100	100	100	100	100
ガラス共重合体 (部)	SG-1	3	—	—	—	—	—	—
	SG-2	—	3	—	—	—	—	—
	SG-3	—	—	3	—	—	—	—
	SG-4	—	—	—	3	—	—	—
	SG-5	—	—	—	—	3	—	—
	SG-6	—	—	—	—	—	3	—
滴下防止剤(部)	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃性 1.2mm厚成型体	総燃焼秒数(秒) ドリツプの有無 判定	40 無 V-0	45 無 V-0	92 有 V-2	61 無 V-1	62 有 V-1	52 有 V-1	90 有 Not-V
耐衝撃性 1/8incIZOD強度	0°C (kJ/m2)	24	24	24	20	24	24	14

【0046】

【発明の効果】

本発明により、難燃性と耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物を与える難燃剤を得ることができ、また該難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性と耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物をうることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供、ならびに該グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することにより難燃性と耐衝撃性に優れた難燃性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) 30～95重量部の存在下に分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (B) 100～50重量%およびその他の共重合可能な単量体 (C) 0～50重量%からなるビニル系単量体 (D) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (E) 5～70重量部 ((A)、(D)、(E) 合わせて100重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体であって、(D) および/または (E) の重合時に、水に対する溶解性が0.5～10g/100g (20℃) かつ水素引抜き性が10～30%であるラジカル開始剤 (F) を使用するポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 3 - 1 2 7 9 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社